



⑦① Anmelder:

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft
mbH, 4330 Mülheim, DE

⑦④ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Nette,
A., Rechtsanw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Overath, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4330 Mülheim, DE;
Haberer, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden,
DE

⑤④ Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefeloxi-
dierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen,
bei dem die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien
aufgebracht sind.

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH
4330 Mülheim a.d.Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser, bei dem man das Wasser mit schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien aufbringt.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwefelhaltigen Stoff elementaren Schwefel und/oder Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe -2 bis +4 verwendet.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dem Wasser, dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Trägermaterial zusätzlich Substanzen zugibt, die die biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit unterstützen.
15
20

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man als Träger-
material Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktiv-
kohle verwendet.

5

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das
Trägermaterial als Pulver, als Granulat oder als
runder oder zylindrischer Formling verwendet
wird.

10

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der An-
sprüche 1 bis 5, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man als schwefelimprä-
niertes Trägermaterial ein Trägermaterial verwen-
det, in welchem der schwefelhaltige Stoff in
einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamtmenge des Trägermaterials, abgeschieden
ist.

15

20

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vor-
hergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß der schwefelhaltige Stoff
auf bzw. im Trägermaterial durch eine der nach-
folgenden Methoden abgeschieden worden ist:

25

(a) Überführen des Schwefels oder der Schwefel-
verbindung in die Gasphase und Kondensation auf
dem Trägermaterial,

30

(b) Lösen des Schwefels oder der Schwefelverbin-
dung in einem Lösungsmittel und Tränken des Trä-
germaterials mit der Lösung,

17.04.84

- 3 -

3414556

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermaterial und ggf. Erhitzen des Gemisches.

5

10

15

20

25

30

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH
4330 Mülheim a.d.Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

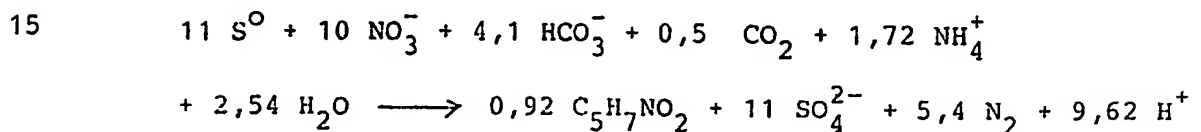
Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/
oder Nitrit aus Wasser

Die Erfindung betrifft die autotrophe Behandlung
von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder
Nitrit. Sie betrifft insbesondere die autotrophe
Behandlung von Wasser unter Verwendung von schwe-
feloxidierenden Mikroorganismen.

Nitrate und Nitrite im Wasser stellen Verunreini-
gungen dar, die aufgrund ihrer Schädlichkeit aus
diesem entfernt werden müssen. Unter Wasser wird
nachfolgend sowohl Trinkwasser als auch Betriebs-
wasser und Abwasser jeder Art verstanden. Nach
den derzeit gültigen Bestimmungen darf Trink-
wasser nicht mehr als 90 mg/l Nitrat (NO_3^-)
und 0,1 mg/l Nitrit (NO_2^-) enthalten, wobei
zu erwarten ist, daß die Obergrenze für Nitrat
noch herabgesetzt wird auf etwa 50 mg/l.

Bekannt ist die biologische Behandlung von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit unter Verwendung von schwefelhaltigen Stoffen in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen.

5 Diese Bakterien kommen ubiquitär vor. Sie verwenden Kohlenstoff nur in anorganischer Form (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- oder CO_3^{2-}) und stellen deshalb autotrophe Bakterien dar. Sie reduzieren Nitrat und Nitrit zu Stickstoff (N_2) und nicht
10 assimilatorisch zu Ammoniak und sind daher auf Ammoniumsalze (NH_4X) als Stickstoffquelle angewiesen. Die Denitrifikation läuft nach etwa der folgenden Reaktionsgleichung ab:



20 Diese Gleichung gilt für die Verwendung von elementarem Schwefel, der bisher in der Praxis hauptsächlich als Elektronendonator bei der biologischen Nitratentfernung in pulverisierter oder granulierter Form eingesetzt wurde. Dabei kann
25 man die biologische Umsetzung in an sich bekannter Weise in Rühr- oder Festbettreaktoren durchführen. Arbeitet man in Rührreaktoren, so verwendet man pulverisierten oder granulierten Schwefel, der dann in einem nachgeschalteten Beruhigungsbecken durch Sedimentieren abgetrennt
30 und wieder in den Rührreaktor zurückgeführt wird. Bei Festbettreaktoren arbeitet man meistens mit granuliertem Schwefel, gegebenenfalls zusammen mit inerten Filtermaterialien, wie beispielsweise Kies.

Bei der Wasseraufbereitung, insbesondere aber bei
der Trinkwasseraufbereitung muß mit Sicherheit
ausgeschlossen werden, daß elementarer Schwefel
in das denitrifizierte Wasser gelangt. Die Trink-
5 wasser-Aufbereitungs-Verordnung vom 19. Dezem-
ber 1959 schreibt vor, daß ein dort nicht aus-
führlich erwähnter Zusatzstoff nur dann bei der
Herstellung von Trinkwasser verwendet werden
darf, wenn er nach abgeschlossener Aufbereitung
10 im Trinkwasser nicht analytisch nachgewiesen wer-
den kann. Das gleiche gilt auch für schwefel-
haltige Stoffe.

Aufgabe der Erfindung ist es, bei einem Verfahren
15 zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder
Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefel-
oxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen
Stoffen sicherzustellen, daß die schwefelhaltigen
Stoffe - hierzu gehört elementarer Schwefel sowie
20 auch chemisch gebundener Schwefel - nicht in das
gereinigte Wasser gelangen. Verbunden mit dieser
Aufgabe ist es, das eingangs beschriebene Ver-
fahren für dessen Anwendung in der Praxis zu
optimieren.

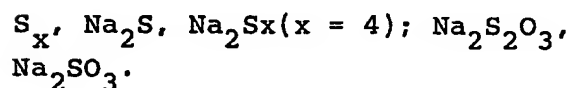
25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch ge-
löst, daß man die schwefelhaltigen Stoffe auf
Trägermaterialien aufbringt und in dieser Form
das zu reinigende Wasser autotroph denitrifi-
30 ziert.

Das zu reinigende Wasser kann Trinkwasser sein;
das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch auch

zur Reinigung von anderem Wasser, wie Industrie-
und Haushaltsabwässern, geeignet. Das erfindungs-
gemäße Verfahren kann als eine spezielle Stufe in
ein Gesamt-Aufarbeitungs- oder Reinigungsver-
fahren eingeschaltet sein.

Als schwefelhaltige Stoffe kommen insbesondere
elementarer Schwefel oder Sulfide oder Thiosul-
fate in Frage. Beispiele hierfür sind:

10



15

Allgemein ausgedrückt liegt der Schwefel im
schwefelhaltigen Stoff in der Oxidationsstufe -2
bis +4 vor.

20

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise
Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktivkohle.
Poröse Materialien, wie Aktivkohle, werden bevor-
zugt, weil der schwefelhaltige Stoff in die
Porenstruktur eindringt und dann eine große spe-
zifische Oberfläche bildet. Es wurde festge-
stellt, daß z.B. Schwefel sich ausschließlich auf
der inneren Oberfläche einer Aktivkohle ansiedelt
und dort gebunden ist.

30

Die Beladung des Trägermaterials mit dem schwe-
felhaltigen Stoff erfolgt so, daß der schwefel-
haltige Stoff in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%,
bezogen auf die Gesamtmenge des Trägermaterials,

abgeschieden ist. Der optimale Abscheidungsgrad hängt innerhalb des angegebenen Bereiches von der Art des Trägermaterials, der Art des verwendeten schwefelhaltigen Stoffes und auch von der Art des zu reinigenden Wassers ab, und kann durch entsprechende Versuche leicht ermittelt werden.

Die Imprägnierung des Trägermaterials mit dem schwefelhaltigen Stoff kann auf verschiedene Weise erfolgen:

(a) Überführung des Schwefels oder der Schwefelverbindung in die Gasphase und anschließende Kondensation auf dem Trägermaterial,

(b) Auflösen des Schwefels in einem organischen Lösungsmittel oder Herstellung einer Suspension oder Dispersion in einem Lösungsmittel und Einbringen des Trägermaterials in die Lösung, Suspension oder Dispersion. Das mit Schwefel oder der Schwefelverbindung getränkte Trägermaterial wird dann aus dem Lösungsmittel entnommen und das Lösungsmittel wird entfernt.

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermaterial, wobei man dieses gegebenenfalls anschließend erwärmt, beispielsweise auf 120 bis 300°C während 1 bis 40 Stunden.

Schließlich ist auch eine katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel in der Gasphase mit Sauerstoff in Gegenwart eines Trägermaterials möglich.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Wassers in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen kann kontinuierlich oder auch absatzweise durchgeführt werden. Hierfür können geeignete Reaktoren bzw. Kolonnen verwendet werden.

Es ist beim erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin möglich und vorteilhaft, wenn man zu dem Wasser, dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Trägermaterial zusätzlich solche Substanzen gibt, welche die biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit unterstützen. Hier bieten sich folgende Substanzen an: NH_4^+ , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , sowie auch Seltene Elemente wie Mo oder Ni in geringen Konzentrationen.

Die folgenden Vorteile werden durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielt:

1. Werden handelsübliche Trägerstoffe mit Schwefel imprägniert, so ändern sich die für die klassische Filtration notwendigen physikalischen Eigenschaften dieser Trägerstoffe nicht. Man kann infolgedessen mit in der Wasseraufbereitung üblichen Schichthöhen von etwa 2 oder mehr Metern arbeiten. Eine Reinigung des Filters im Gegenstrom ist ohne weiteres möglich. Nicht auf Trägerstoffen aufgebracht Schwefel, beispielsweise in Form eines Granulates, kann in der Praxis nicht befriedigend als Filtermaterial eingesetzt werden, weil der Druckverlust in einem solchen Filter durch die Abnahme der Korngröße, bedingt durch den Verbrauch an Schwefel, ständig abnimmt und dadurch die Packung verdichtet wird.

2. Der Schwefel oder das schwefelhaltige Material haften fest auf der Oberfläche des Trägermaterials, insbesondere auf den inneren Oberflächen. Er wird infolgedessen nicht durch hydraulische Scherkräfte oder mechanische Reibung der Körper untereinander bei der Rückspülung abgelöst, und dadurch wird verhindert, daß er in das denitrifizierte Wasser gelangt. Dies ist insbesondere bei der Trinkwasseraufbereitung ein wesentlicher Vorteil.

3. Schwefel auf einem porösen Material bietet eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als in Form eines Granulates. Infolgedessen kann man eine höhere raumspezifische mikrobielle Besiedlungsdichte und eine entsprechend größere raumspezifische Nitratabbauleistung erzielen.

4. Bei Verwendung der mit einem schwefelhaltigen Stoff imprägnierten Trägermaterialien besiedeln die Bakterien die innere Oberfläche. Sie sind daher geschützt vor von außen wirkenden Scherkräften und Abrieb.

5. Bei Verwendung von Aktivkohle oder Aktivkoks als Trägermaterial aktiviert die biologische Leistung und beschleunigt die mikrobielle Umsetzung. Dieser Vorteil ist bei pulverisiertem oder granuliertem Schwefel auch dann nicht gegeben, wenn das schwefelhaltige Material mit Aktivkohle vermischt eingesetzt wird, denn die katalytische Substrataktivierung ist nur dann beim erfindungsgemäßen Verfahren wirkungsvoll, wenn sich Bakterien, Substrat und Aktivator in enger räum-

licher Nachbarschaft befinden.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

5

Beispiel 1

10

15

20

Aktivkohle einer Körnung von 1,5 bis 4 mm wurde in einer Beladungsmenge von 33 Gew.-% mit elementarem Schwefel imprägniert. 35 l dieser imprägnierten Aktivkohle wurden in zwei Kolonnen (Durchmesser 100 mm, Höhe 3 m) bis zu einer Schichthöhe von 2 x 2 m gefüllt. Beide Säulen wurden hintereinander im Aufstrom mit dem zu denitrifizierenden Wasser (30 l/h, 35 mg/l Nitrat) beaufschlagt. Nach einer biologischen Einarbeitungsphase von rund 15 Tagen konnte im Ablauf der zweiten Kolonne kein Nitrat mehr nachgewiesen werden.

Beispiel 2

25

30

Ein total durchmischter Rührreaktor (Inhalt 50 l) mit einem nachgeschalteten Sedimentationsbecken (Inhalt 50 l) und Schlammrückführung wurde kontinuierlich von einem Rohwasser (25 l/h, 35 mg/l Nitrat) durchströmt. Es wurden 5 kg mit elementarem Schwefel und Natriumpolysulfid (Na_2S_x , $x = 4$) imprägnierte Pulverkohle (Beladungsgrad insgesamt 30 g/100 g Kohle) zugegeben. Nach zwei Tagen setzte die Denitrifizierung ein. Nach 14-tägiger Versuchsdauer konnte im Ablauf der Sedimentationsstufe kein Nitrat mehr nachgewiesen werden.

Die Temperatur betrug in den Beispielen 1 und 2 jeweils 9 bis 11°C.